

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) PATENT DISCLOSURE BULLETIN (A)

(11) Patent Application Disclosure No.: Patent Disclosure 6-283507 (1994)

(43) Disclosure Date: October 7, 1994

(51) Int.Cl⁵ Identification Symbol Patent Office Assigned Number

H01L 21/316 G 7352-4M

21/90 R 7514-4M

FI Technology Display Location

Search Request: Not yet made

Number of Claim: 4

OL (Total page: 8)

(21) Patent Application No.: Patent Application 5-68853 (1993)

(22) Application Date: March 26, 1993

(71) Applicant 000001258

Kawasaki Seitetsu (Steel) K K

1-28, 1-chome, Kita-Honmachidori, Chuo-ku,

Kobe City, Hyogo-ken

(72) Inventor: M. Nakano

c/o Technology Research Headquarters

Kawasaki Seitetsu (Steel) K K

1 Kawasaki-cho, Chuo-ku, Chiba City, Chiba-ken

(72) Inventor: N. Sato

c/o Technology Research Headquarters

Kawasaki Seitetsu (Steel) K K

1 Kawasaki-cho, Chuo-ku, Chiba City, Chiba-ken

(72) Inventor: ?. Tada

c/o Technology Research Headquarters

Kawasaki Seitetsu (Steel) K K

1 Kawasaki-cho, Chuo-ku, Chiba City, Chiba-ken

(74) Agent, Attorney: A. Sugimura and 5 others

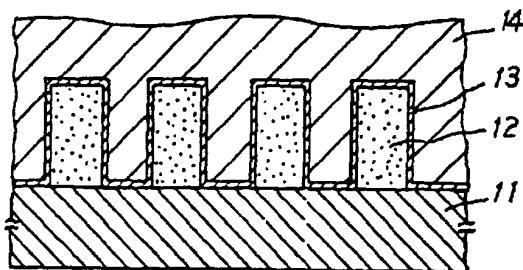
(54) [Subject of Invention]

Manufacturing method of semiconductor device

(57) [Summary]

[Objective] To form a superior film, as the No. 1 layer spatial insulation film, which is excellent in burying ability, possesses no void and is also excellent in flatness.

[Constitution] In forming a insulation film onto the surface of the silicon wafer 11, first of all, the foundation oxide (oxidized) film 12 is formed , next the surface of this foundation oxide (oxidized) film 12 is treated by an organic compound, after this, based on the chemical vapor phase growth by using a compound which contains Si and at least one kind selected from B, P, Ge and As within one molecule as raw material, the insulation film 14 is formed. As described above, by treating the foundation oxide (oxidized) film surface 12 by an organic compound, an insulation film of excellent property which is excellent in burying-ability and contains no void can be formed.



[Scope of the Patent Claim]

[Claim Item 1] A manufacturing method of semiconductor device having the following characteristics: in forming an insulation film of semiconductor device, first of all, a foundation oxide film is formed , next the surface of this foundation oxide film is treated by an organic compound, after this, based on the chemical vapor phase growth by using a compound which contains Si and at least one kind selected from B, P, Ge and As within one molecule as raw material, an insulation film is formed.

[Claim Item 2] A manufacturing method of semiconductor device having the following characteristics: in forming an insulation film of semiconductor device, first of all, a foundation oxide film is formed , next the surface of this foundation oxide film is treated by an organic compound, after this, based on the chemical vapor phase growth by using a compound which contains Si and at least one kind selected from B, P, Ge and As within one molecule and an organic silicon compound as raw materials, an insulation film formed.

[Claim Item 3] In the manufacturing method of semiconductor device described in Claim Item 1 or 2, after the forming of the insulation film by the chemical vapor phase growth, it is re-flowed at a temperature of more than 400°C.

[Claim Item 4] In the manufacturing method of semiconductor device described in Claim Item 3, after the re-flow, a flattening treatment is applied.

[Detailed Explanation of the Invention]

[0001]

[Industrial Application Field] This invention is related to a manufacturing method of semiconductor device; it is especially related to the No. 1 layer spatial insulation film to

be formed onto vicinity of the gate poly-silicon of electric field effect type transistor and the vicinity of heat-oxidized film of the silicon substrate.

[0002]

[Conventional Technology] In recent years, accompanying the rapid advances in high integration and high densification of VLSI device, the sub-micron process has become essential in the semiconductor fabrication technology. Accompanying the advance in sub-micron process, the gate width of MOSFET also becomes smaller. By this, the aspect ratio of the step difference at the gate polysilicon and silicon substrate vicinities would become larger; thus the burying between the step difference of the No. 1 layer spatial insulation film to be formed onto the above described has become more difficult.

[0003] For forming an excellent insulation film on to the heat-oxidized film possessing a high aspect ratio described above, the approach of forming TEOS-O₃ BPSG (borophosphosilicate glass) film doped with boron (B) and phosphor(P) by the normal pressure CVD method using an organic silane, tetraethoxysilane (TEOS) and ozone is known.

[0004] The normal pressure CVD method using the above mentioned ozone-organic silane mixed gas is described in, for instance, Patent Disclosure Bulletin No. 61-77695 (1986), "Electrical Chemistry" 56, No. 7 (1988), pp. 527—532, etc. And for the organic silane, TEOS (tetraethoxysilane, TMOS (tetramethoxysilane), OMCTS (octamethoxycyclotetrasiloxane), HMDS (hexamethyldisiloxane), etc. are known.

[0005]

[The Problem to be Solved by the Invention] Nevertheless, as a flattening method for the aforementioned TEOS-O₃ BPSG film, re-flow has been employed. However, after the

re-flow, the flatness is usually insufficient and a high temperature is required during the re-flow. As the film thickness of the gate oxidized film becomes thinner (required in accompanying the shrinkage by the design rule), the B and/or P would diffuse into the silicon substrate through the gate oxidized film. The penetration through the gate oxidized film by B and/or P would become a problem. When B and/or P have penetrated the gate oxidized film and diffused into the silicon substrate, the shape and size of the channel would become different from the designed values to become a defect in degrading the electrical properties. Therefore, for the No. 1 layer spatial insulation film, it is required that no B and/or P impurities are contained and a technique of forming an insulation film which is superior in the performance of burying ability into the step difference possessing a high aspect ratio is being demanded. Of course, since it is to be used as layer spatial insulation film, the film is required to possess superior property that the occurrence of void would be less and the degassing would be less.

[0006] Instead of the BPSG film, if a NSG (non-doped silicate glass; not doped with B or P) is adopted, it would be difficult to form a film possessing an excellent film property because this NSG film is strongly dependent on the nature of the foundation. For solving this problem, it has been proposed to apply a plasma treatment of the foundation surface before the forming of the NSG film (Kubo, et al. No. 40 Applied Physics Society Proceeding P. 579, 16P-ZQ-6, September, 1992). However, in this method for solving the problem, there is defect that the foundation substrate could receive damage by the plasma treatment. Especially, when gate electrode vicinity is exposed to plasma, there would be a shortcoming that the electrical damage to the transistor would be great to adversely affect the transistor performance.

[0007] The objective of this invention is to solve the defects of the above described conventional insulation film forming method. It is especially effectively used in forming insulation film onto the heat-oxidized film of sub-micron devices. It is superior in burying ability between step difference possessing high aspect ratio. It can form an insulation film which is small in water content and less in the occurrence of void, and no damage would occur to the foundation. Furthermore, it is intended to provide a manufacturing method of semiconductor device in that an insulation film superior in flatness can be obtained.

[0008]

[The Means Used to Solve the Problem] And the manufacturing method of semiconductor device based on this invention is characteristically as follows: In forming an insulation film of a semiconductor device, first of all, the foundation oxide film is formed , next the surface of this foundation oxide film is treated by an organic compound, after this, based on the chemical vapor phase growth reacting with ozone by using a compound which contains Si and at least one kind selected from B, P, Ge and As within one molecule as raw material, the insulation film is formed.

[0010] And it is preferable that after the forming of the insulation film by the chemical vapor phase growth, it is re-flowed at a temperature of more than 400°C and/or after the re-flow, a flattening treatment is further applied.

[0011] For the aforementioned organic compound, aliphatic saturated monovalent alcohols, aliphatic unsaturated monovalent alcohols, aromatic alcohols, aliphatic saturated multi-valent alcohols, aldehydes, ethers, ketones, carbonic acids, nitroalkanes,

amines, acyl nitriles, amides, double ring type compounds can be listed. In concrete term, the materials given below can be used.

[0012] Aliphatic saturated monovalent alcohols: methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-methyl-1-propanol, 1-butanol, 2-methyl-1-propanol, 1-pentanol, 3-methyl-1-butanol, 3-methyl-2-butanol, 2-methyl-2-butanol, 1-hexanol, cyclohexanol.

[0013] Aliphatic unsaturated monovalent alcohols: aryl alcohol, propargyl alcohol, 2-methyl-3-putin-2-ol.

[0014] Aromatic alcohols: bezylalcohol, furfuryl alcohol.

[0015] Aliphatic saturated multi-valent alcohols and their derivatives: ethylene glycol, propylene glycol, diethylene glycol, ethylene glycol mono-methyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol mono-n-butyl ether, ethyleneglycol mono-isobutyl ether, propylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol diemthyl ether, diethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, diethylene glycol dimethyl ether.

[0016] Aldehydes: formaldehyde, acetoaldehyde, glyoxal.

[0017] Ethers: diethyl ether, dioxane, tetrahydrofuran, tetrahydrofurfuryl alcohol

[0018] Ketones & ketoalcohols: acetone, 2-butanone, diacetone alcohol, gamma-butyrolactone, propylene carbonate.

[0019] Carbonic acids: formic acid, acetic acid, propionic acid, glycolic acid, lactic acid, ethyl lactate

[0020] Nitroalkanes: nitromethane, nitroethane, nitropropane, nitrobenzene.

[0021] Amines: ethyl amine, propyl amine, iso-propyl amine, butyl amine, isobuyl amine, aryl amine, aniline, toluidine, ethylene diamine, diethylene amine ethylene imine,

dipropyl amine, di-iso-propyl amine, dibutyl amine, triethylene amine, tri-n-propyl amine, tri-n-butyl amine.

[0022] Acyl nitriles: acetonitrile, propiononitrile, butylonitrile, acrylonitrile, methacrylonitrile, benzonitrile.

[0023] Amides: formamide, N-methyl formamide, N, N-dimethyl formamide, N-methyl acetamide, N, N-dimethyl acetamide.

[0024] Double ring type compounds: pyridine, quinoline, pyrrole, piperidine, piperazine, morpholine, 2-pyrrolidinone, 1-methyl-2-pyrrolidinone.

[0025] For the organic compound treatment method, the spin-coating treatment (application treatment) in that the application is performed while the semiconductor wafer is being spun, the vapor treatment in that the vapor of the organic compound is blown onto the semiconductor wafer, the soaking treatment of soaking the semiconductor wafer in the organic compound solution, the spray treatment for spraying the organic compound solution, the curtain flow coating treatment in that the semiconductor substrate is passed through a shower of the organic compound, etc. various treatment methods are possible. The spin coating method is most preferable since its consumption amount is less and homogeneous application can be obtained and the drying can be carried out simultaneously.

[0026] [Function] According to the manufacturing method of semiconductor device based on this invention, first of all, the foundation oxide film is formed and the surface of this foundation oxide film is treated by an organic compound; after this simple treatment, based on the chemical vapor phase growth by using a compound which contains Si and at least one kind selected from B, P, Ge and As within one molecule, as raw material, an

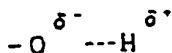
insulation film composed of doped silicate glass is formed. By this, the foundation dependency of the insulation film can be eliminated and an excellent property film of insulation film which is excellent in burying-ability in to the space between step differences and contains less water content as well as less void and would form less crack. Furthermore, no damage would occur to the elements during the insulation film forming; thus the reliability of the semiconductor device can be enhanced. And, since a compound containing Si and at least one kind selected from B, P, Ge and As within one molecule is to be used as raw material, the compositional ratios would be stabilized to allow performing the re-flow at lower temperature.

[0027] The reason that by performing an organic compound treatment of the foundation as described above, the burying ability of the space between step differences would become better cannot be clearly understood; however, it can be considered as follows. The reason for the enhancement in burying ability and the film quality of the insulation film based on ethanol treatment would be considered in connection to TEOS as follows.

[0028] [1. Regeneration of the foundation insulation film by ethanol treatment]

The SiH₄ or TEOS base plasma CVD oxidized film or the thermal CVD oxidized film to be used as the insulation film and the Si thermally oxidized film are all none crystalline SiO₂ (or closer to SiO₂) composition. The outermost surface of the non-crystalline SiO₂ can often be easily become hydrophilic during the process or by the atmospheric water to become silanol type structure of Si-OH. The Si-OH present on the surface would be that the electrons are attracted to the Si side which is high in electronegativity. Therefore, as a whole it is strongly polarized in the form below.

[Chemical Equation 1]

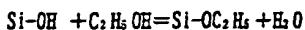


It possesses a large dipole moment. Due to this polarization, Si-OH possesses a property of strongly adsorbing high polarity molecules such as water and alcohol.

[0029] To this insulation film in that the surface is in the Si-OH structure, it is presumed that if the above described organic compound treatment is applied to carry out action, the behaviors of (1) and (2) below would occur.

(1) Many organic compounds would be adsorbed by the polarization function of Si-OH. The strength of the adsorption would be different depending on the polarity of organic compound side. The non-polar materials such as cyclohexane and benzene would be difficult to be adsorbed to the surface; the high polar materials such as low class alcohols, acetonitriles, low class carbonic acids would be strongly adsorbed to the surface. And the medium polarity kinds such as dioxanes and ketones would be predicted to be adsorbed at middle strength.

[0030] (2) Meanwhile, Si-OH would also act as Lewis acid of proton releasing type; thus it would react mutually with other organic chemical materials possessing active hydroxyl group. A typical example is the exchange reaction of alcoxyl group occurring with alcohols. For instance with ethanol, C₂H₅OH, the esterification reaction below would occur:



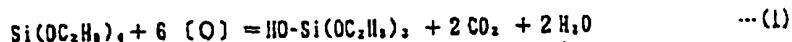
The bonding of Si-OC₂H₅ formed here is extremely strong; the Si-OC₂H₅ formed on the naturally oxidized film of Si possesses a life of more than several tens of minute even under the oxidation atmosphere of 400°C.

[0031] As above, by the vapor phase or liquid phase treatment by organic compound, the chemical adsorption of the organic compound molecules would occur. Furthermore, by the treatment of alcohol kinds such as ethanol, it is thought that esterification would also occur. In any case, the silanol which has been adsorbed or esterified would lose its adsorption ability by this and change to inactive surface condition.

[0032] [2. The chemical species of vapor phase reaction and vapor phase film forming of O₃-TEOS system]

However, in the thermal CVD reaction of O₃-TEOS, two kinds of intermediate materials (film forming chemicals) contributing to the film forming are presumed to be present in the vapor phase. One of them possesses silanol group: HO-Si(OC₂H₅)₃ (A). It is thought that this is formed by the chemical reaction of TEOS (Si(OC₂H₅)₄) and atomic state oxygen [O] as shown below:

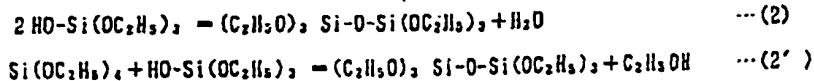
[Chemical Equation 2]



[0033] Namely, in this reaction, the ethoxy group coupled to Si would be decomposed by receiving the oxidation based on the oxygen atoms (atomic state) to leave silanol behind. In equation (1), the final oxidation products were assumed to be CO₂ and H₂O; in actuality, it is considered that as the middle step, it would go through ethanol (C₂H₅OH), methanol (CH₃OH), acetaldehyde (CH₃CHO), formaldehyde (HCHO), acetic acid (CH₃COOH), formic acid (HCOOH), etc.

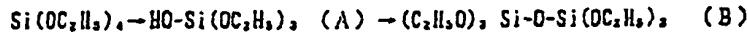
[0034] The other intermediate is cyclohexane polymer: (C₂H₅O)₃Si-O-Si(OC₂H₅)₃ (B). This is considered to be formed by the condensation of the sileanol intermediate (A) formed in the aforementioned equation (1) by the reaction (2) or (2') shown below.

[Chemical Equation 3]



The life of the silanol in the vapor phase is generally considered to be short; thus the silanol intermediate (A) would be relatively short life and easily changed to the siloxane polymer (B) by the condensation reaction of (2), (2'), etc.

[Chemical Equation 4]



[0035] The aforementioned silanol intermediate (A) possesses the active Si-OH group; thus it is highly active. Therefore, in addition to the property of easily polymerized, the polarity inside the molecule is also large; thus it is easily adsorbed to the substrate surface. Meanwhile, the siloxane intermediate (B) is low activity; and due to its high boiling point and low vapor pressure, it is highly possible to become liquid at the film forming temperature. Also its polarity is low; thus it is considered that it would be difficult to be adsorbed.

[0036] Therefore, in the thermal CVD reaction of O₃-TEOS, in the case where the silanol intermediate (A) would mainly contribute to the film formation, the adsorption of the silanol intermediate (A) would occur rapidly and then by the ozone oxidation of the excess ethoxy group of the adsorbed molecules, it would become polysilanol (Si(OH)_n; n > 1). And the formed silanol would become a new adsorption site and the vapor phase film forming kind (A) would be adsorbed here again. This would continue to progress (adsorption-decomposition mechanism). The reaction of the (A) is active; thus, the life time of the intermediate would be short and the adhesion coefficient would

become larger. To the position where the supply of (A) is easier, high speed adsorption would occur and the step coverage would be deteriorated. And, the possibility that the silanol would remain as is inside the film would become higher; thus, the film quality and the homogeneity of the obtained oxidized film would become relatively poor and there would be a tendency that more water content would be adsorbed to the surface.

[0037] By contrast, in the case where the siloxane polymer intermediate (B) contribute to the film forming, since adsorption would be difficult to occur, it is considered that the diffusion (flow) by the surface tension of polymer onto the substrate surface would control the film formation. The polymer spread to the surface would be silanized and polymerized by the ozone oxidation again; however, the free silanol density to appear to the surface is considered to be small; thus the vapor phase intermediate film kind (B) would be deposited again by the flow (polymerization-flow mechanism). The life time of this intermediate (B) is long; thus the step coverage would be raised to become flow-like shape. Since the residual silanol on the film surface and inside would be reduced, the film quality would become relatively better.

[0038] In any case of the control by the intermediate (A) or (B), the chemicals deposited by the heat and the excess ozone would eventually decompose-oxidized to form Si-O-Si network to approach the non-crystalline SiO₂ closer to the chemical theoretical-ratio. Furthermore, it is not that only one side of (A) and (B) would contribute to the film forming; it is considered that the 2 kinds of chemical type would always be involved. It is thought that the balance of the involvement of the (A) and (B) to the film formation would change by the ozone concentration and/or film forming temperature, etc. film forming parameters and/or the surface condition of the foundation.

[0039] [3. The relationship of the surface condition of the foundation and the vapor phase chemical reaction]

It is clear from the aforementioned mechanism that by the balance of the film forming chemical species in the vapor phase, the shape and size after the film formation would receive a great change. Here, in the conventional method of not applying an organic compound treatment to the foundation surface, the Si-OH adsorption sites would be distributed in high density to the foundation surface. Because of this, it is thought that during the film forming of O₃-TEOS, among the vapor phase chemical species, the silanol intermediate (A) would be immediately adsorbed to the surface without waiting the polymerization reaction. The adsorbed silanol would immediately receive oxidation by the ozone or heat to form a silanol which can become a new adsorption site or by receiving attachment by other silanol intermediate (A). From here on, the film deposition based on the adsorption-decomposition mechanism (mainly controlled by (A)) would continuously proceed. And, it is considered that the deposition controlled by the siloxane polymer (B) would proceed in parallel although this percentage would be smaller. By the mixed presence of this two film forming species, localized change of the film quality would occur; this is thought to become a cause for the unevenness when it is etched by BHF.

[0040] By contrast, according to this invention, the foundation insulation film is treated by an organic compound to completely eliminate the adsorption active silanol of the foundation surface; in this case, during the O₃-TEOS film formation, the silanol intermediate (A) would not be adsorbed by the substrate. Therefore, the staying time in the vapor phase would be prolonged so that the probability of changing to the siloxane

polymer (B) would be raised; thus, among the vapor phase film forming species, the percentage of the (B) would become higher. The siloxane polymers of (B) would spread to cover the substrate surface by the surface tension. Further, this polymer does not possess the active silanol; thus, once the film surface is covered once by (B), the silanol intermediate (A) would no longer be adsorbed. From here, the deposition would proceed totally by the flow of the siloxane (B) as the main body. Therefore, an oxidized film excellent in burying ability, in flatness and in film quality can be formed.

[0041] As described above, the condition of the substrate before the film formation would decisively affect the film forming mechanism afterward all the way to the end. Deducing from the aforementioned mechanism, in the treatment by an organic compound before the film formation according to the present invention, if the organic compound is adsorbed to all of the active adsorption sites of the foundation surface, a perfect effect would be obtained. The organic compound can be any kind as long as it would not be dissociated at the film forming temperature of about 400°C. Especially, the high polarity acetonitrile or the low class alcohols having esterification function are considered to be most suitable since they can stably remain without dissociation at the film forming temperature.

[0042] Furthermore, by the surface tension, the siloxane polymer would flow. At the very initial process of film forming, the absolute value of the surface tension between this polymer and the substrate surface is very highly possible to provide influence to the final flow shape. Namely, the wet-ability between the polymer and the substrate surface completed with the organic compound treatment is important. For the kind of the organic compound, those which would adsorb or esterify the chemical species having good wet-

ability to the polymer by the treatment are desirable for obtaining good flow shape. It can be deduced that the treatment by ethanol or 2-ethoxy ethanol which possess the same functional group with the polymer would actually provide the desired result is due to the above reason.

[0043] In the above illustration, a case of O₃-TEOS CVD insulation film was described. However, in the present invention using other raw materials which contains Si and at least one kind selected from B, P, Ge and As in one molecule, identical mechanism can be considered. This is based on the theory and the experimental results; however, it is strictly a reasoning. Needless to say that this invention is not limited in technical range by this reasoning.

[0044] For the compounds containing Si and at least one kind selected from B, P, Ge and As in one molecule to be used in the present invention, the following can be listed.

Compounds containing Si—B: B((OSi(CH₃)₂),₂, (CH₃)₂SiOB(C H₃)₂,

etc.

Compounds containing Si—P: :PO((OSi(CH₃)₂),₂, P((OSi(C H₃)₂),₂, (CH₃O)POSi(OCH₃)₂, Si(OPO(OCH₃)₂),

etc.

Compounds containing Si—Ge: Si(OCH₃)₂OGe(OCH₃)₂, Ge(OSi(C H₃)₂), Si(OG₂(OCH₃)₂),

etc.

Compounds containing Si—As: AsO((OSi(CH₃)₂),₂, As((OSi(CH₃)₂),₂, (CH₃O)AsOSi(OCH₃)₂, Si(OAsO(OCH₃)₂),

etc.

Compounds containing Si—B—P: PO((OSi(CH₃)₂),₂OSiOB(OCH₃)₂,

etc.

Compounds containing Si—B—Ge: ((CH₃)₂SiO)₂BOB(OG₂(CH₃)₂)₂

etc.

Compounds containing Si—P—Ge: $\text{PO}(\text{OGe}(\text{CH}_3)_3)_2$, $\text{OGeOB}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{POB}(\text{OGe}(\text{CH}_3)_3)_2$,

etc.

Compounds containing Si—B—P—Ge: $\text{PO}(\text{OGe}(\text{CH}_3)_3)_2$, $\text{OSiOB}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,
 $\text{POB}(\text{OGe}(\text{CH}_3)_3)_2$, $(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$,

etc.

And, 2 kinds or more than 2 kinds of the above can be mixed for the application.

[0045] For the organic silicon compounds which can be used in conjunction with the aforementioned compounds containing Si and at least one kind selected from B, P, Ge and As in one molecule to be used in the present invention, the following can be listed.

[0046] Tetraalkoxysilanes include the following: tetramethoxysilane (TMOS); tetraethoxysilane (TEOS); tetra-n-propoxysilane; tetra-isopropoxysilane; tetra-n-butoxysilane

[0047] Alkylalkoxy silanes include the following: methyltrimethoxysilane; methyltriethoxysilane; methyltri-n-propoxysilane; methyltriisopropoxysilane; ethyltrimethoxysilane; ethyltriethoxysilane; ethyltri-n-propoxysilane; ethyltriisopropoxysilane; vinyltrimethoxysilane; vinyltriethoxysilane; phenyltrimethoxysilane; dimethyldimethoxysilane; diethyldiethoxysilane; diethyldimethoxysilane; diethyldiethoxysilane; diethyldi-n-propoxysilane; diethyldiisopropoxysilane; methylvinyldimethoxysilane; methylvinylidiethoxysilane; methyldimethoxysilane; methyldiethoxysilane; dimethylvinylmethoxysilane; dimethylvinylethoxysilane;

[0048] Polysiloxanes include the following: tetrakis(dimethylsiloxy)silane

[0049] Cyclosiloxanes include the following: octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS); pentamethylcyclotetrasiloxane; tetramethylcyclotetrasiloxane; hexamethylcyclotrisiloxane; trimethylcyclotrisiloxane

[0050] Disiloxanes include the following: hexamethyldisiloxane (HMDS); tetramethyldimethoxydisiloxane; dimethyltetramethoxydisiloxane; hexamethoxydisiloxane

[0051] Alkylsilanes include the following: monomethylsilane; dimethylsilane; trimethylsilane; triethylsilane; tetramethylsilane; tetraethylsilane; aryltrimethylsilane; hexamethyldisilane

[0052] Silylamines include the following: dimethyltriethylsilylamine; diethyltrimethylsilylamine

[0053] Silane nitrogen derivatives include the following: aminopropyltriethoxysilane; trimethylsilylazide; trimethylsilylcyanide

[0054] Silazanes include the following: hexamethylsilazane; tetramethyldisilazane; octamethylcyclotetrasilazane; hexamethylcyclotrisilazane

[0055] Silane halides and their derivatives include the following: trimethylchlorosilane; triethylchlorosilane; tri-n-propylchlorosilane; methyldichlorosilane; dimethylchlorosilane; chloromethyldimethylchlorosilane; chloromethyltrimethylsilane; chloropropylmethyldichlorosilane; chloropropyltrimethoxysilane; dimethyldichlorosilane; diethyldichlorosilane; methylvinyldichlorosilane; methyltrichlorosilane; ethyltrichlorosilane; vinyltrihlorosilane; trifluoropropyltrichlorosilane; trifluoropropyltrimethoxysilane; trimethylsilyliodide

[0056] Furthermore, for the organic silicon compound, tris(trimethylsiloxy)borane, tris(trimethylsiloxy)phosphoryl (SOP), diacetoxydi-tert-butoxysilane (DADBS), etc. can be used.

[0057] As the foundation oxidized (oxide) film in this invention, heat-oxidized film and/or the LTD using silane as raw material, the NSG using HTO or TESO as raw material can be listed.

[0058] For the insulation film formation based on the chemical vapor phase growth to be applied after the organic compound treatment, the normal pressure heat CVD or the reduced pressure heat CVD (1—760 Torr) or the photo CVD, plasma CVD, etc. can be suitably employed. Especially, the normal pressure or the reduced pressure (near normal pressure of ca. 400 Torr) CVD is very suitable. Generally, the leaf system equipment is advantageous. The raw material compound is supplied to a bubbler heated to a specific temperature and delivered to the film forming chamber by bubbling with carrier gas such as nitrogen, oxygen, helium, etc. For preventing condensation, it is preferable that the distribution tubes after the bubbler are heated. And, for the reaction gas, oxygen or oxygen gas containing more than 0.1 wt% (preferably more than 4 wt%) concentration of ozone is to be employed. Furthermore, it can be suitably diluted by nitrogen, etc. inert gases. The flow rate ratios of these compounds and the reaction gas and the carrier gas are not specially limited. The film forming temperature of insulation film is from 200 to 500°C, preferably from 300 to 450°C.

[0059] And, after the completion of the insulation film formation, by performing re-flow of the insulation film at a temperature above its softening temperature (preferably above 400°C), the surface can be made smooth to further moderate the step difference to

completely eliminate the weak portion (key holes) of the film. In concrete term, the re-flow temperature is generally more than the film forming temperature, suitable in the range from 700-900°C.

[0060] In this invention, it is aimed for complete flatness; thus after the re-flow, a flattening treatment can be applied. For this flattening treatment, an example is that after forming a resist or SOG film, etch back in conjunction with doped silicate glass is performed.

[0061]

[Implementation Example] Below, implementation examples of this invention are illustrated by referring to figures. Fig 1 shows a portion of the semiconductor device manufactured by the method based on this invention. An eight-inch silicon wafer was prepared. Onto this substrate, 1-um poly-silicon film was formed; after this, by etching, the poly-silicon, the step differences of the poly-silicon 12 of pattern width 0.5 um height 1.0 um, space width 0.5 um were formed. The aspect ratio became about 2. This substrate was washed with water and then the heat oxidized (oxidation) film 13 of thickness 50 nm was formed by dry oxidation. Next, for the organic compound treatment, the substrate was attached to a spin coater; while it was being rotated at 3000 rpm, 3 ml. of methanol or ethanol was dropped within 1 second. The rotation was then maintained for 3 minutes to carry out drying. After this, the substrate was transported into a film forming chamber; and by the normal pressure heat CVD method and by using the various kinds of raw materials shown in Table 1, the insulation film 14 was formed to ca. 600 nm. During this film forming, the raw material gas was assembled into a bubbler maintained at 65°C and transported by bubbling with ca. 2 sml of nitrogen gas. For the

reaction gas, an oxygen gas mixed with 5% of ozone was employed. The film forming temperature was 400°C and the film forming time was 10 minutes. After the film formation, it was re-flowed under conditions shown in Table 1. Thus obtained insulation film 14 was investigated for film composition and flatness; the results are also included in Table 1. In the table, the burying ability was evaluated by cross section electron micrographs; and the flatness was obtained by calculating the tapered angle θ shown in Fig 2 through the inspection of the cross section electron micrographs.

[0062]

[Table 1]

	Raw Material	Raw Material	Burying Ability	Tapered angle	Re-flow	
					Temperature	Time
Implementation Example	Ethanol	<chem>BC(OSi(CH3)3)2</chem>	Excellent	20°	700°C	30 min
	Ethanol	<chem>BC(OSi(CH3)3)2 + PO(OSi(CH3)3)2 (1:1)</chem>	Excellent	18°	700°C	30 min
	Ethanol	<chem>Ge(OSi(CH3)3)4</chem>	Excellent	35°	700°C	30 min
	Ethanol	<chem>AsO((OSi(CH3)3)3</chem>	Excellent	28°	800°C	30 min
	Methanol	<chem>Si(OC2H5)4 + BC(OSi(CH3)3)2 (1:1)</chem>	Excellent	19°	700°C	30 min
	Methanol	<chem>Si(OCH3)4 + PD(OSi(CH3)3)2 (3:1)</chem>	Excellent	18°	600°C	30 min
Comparison Example	None	<chem>BC(OSi(CH3)3)2</chem>	Poor	> 90°	700°C	30 min
	None	<chem>Si(OCH3)4 + PD(OSi(CH3)3)2 (3:1)</chem>	Poor	> 90°	600°C	30 min

[0063] It is clear from Table 1 that in the comparison examples without treating the foundation oxidized film surface by using ethanol or methanol, the burying-ability was

not perfect and the film quality was also poor. By contrast, in the implementation examples, the step difference was completely buried and the film quality was sufficiently good.

[0064]

[Effect of the Invention] As described above, in the manufacturing method of semiconductor device based on this invention, prior to the forming of the insulation film by the chemical vapor phase growth by using a compound containing Si and at least one kind selected from B, P, Ge and As within one molecule as raw material, the foundation oxide film is treated by an organic compound; by this simple treatment, an excellent insulation film which is excellent in the burying ability of the step difference spaces possessing high aspect ratio and possesses no void in the insulation film can be formed. And the insulation film thus formed is less in water content and superior in the resistance against water adsorption. And there would be no worry of crack formation in the following treatments; thus the performances of the elements can be improved. Furthermore, there is no worry that the treatment by ethanol would damage the foundation; therefore, there would be no worry that the electrical properties of the semiconductor device would be degraded. Further, it is superior in flatness.

[Brief Explanation of Figures]

Fig 1 is the cross section showing a semiconductor device manufactured by an implementation example based on the manufacturing method of semiconductor device of the present invention.

Fig 2 is a diagram illustrating the evaluation method of the flatness.

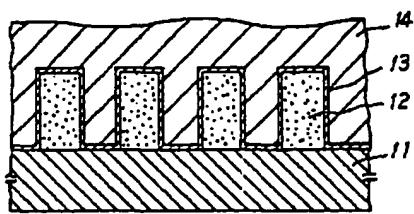
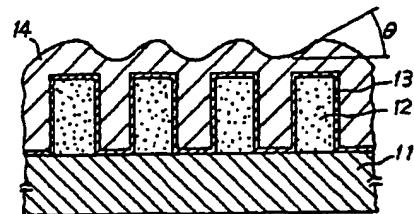
[Explanation of Symbols]

11...silicon substrate

12...heat oxidized (oxidation) film

13...poly-silicon

14...insulation film

Fig 1**Fig 2**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-283507

(43)公開日 平成6年(1994)10月7日

(51)Int.Cl⁶

H 01 L 21/316
21/90

識別記号 庁内整理番号
G 7352-4M
R 7514-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全8頁)

(21)出願番号

特願平5-68853

(22)出願日

平成5年(1993)3月26日

(71)出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28
号

(72)発明者 中野 正

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製
鉄株式会社技術研究本部内

(72)発明者 佐藤 伸良

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製
鉄株式会社技術研究本部内

(72)発明者 太田 与洋

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製
鉄株式会社技術研究本部内

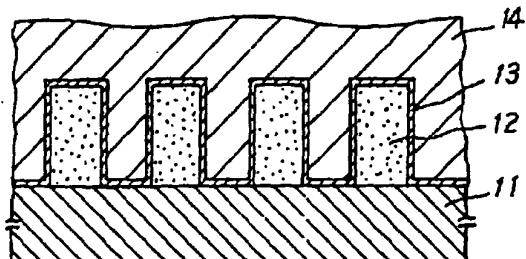
(74)代理人 弁理士 杉村 晓秀 (外5名)

(54)【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57)【要約】

【目的】 第1層間絶縁膜として埋め込み性が良好であるとともにボイドを有しない、平坦性も良好な優れた膜質のものを形成する。

【構成】 シリコンウェーファ11の表面に絶縁膜を形成するに当たり、まず下地酸化膜12を形成し、次いでこの下地酸化膜12の表面を有機化合物で処理した後、一分子内にSi並びにB, P, Ge及びAsから選ばれた少なくとも一種を含む化合物を原料として用いる化学気相成長により絶縁膜14を形成する。このように下地酸化膜表面12を有機化合物で処理することにより埋め込み性が良く、ボイドがなく、良好な膜質の絶縁膜を形成できる。



1

2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体装置の絶縁膜を形成するに当たり、まず下地酸化膜を形成し、次いでこの下地酸化膜の表面を有機化合物で処理した後、一分子内にSi並びにB, P, Ge及びAsから選ばれた少なくとも一種を含む化合物を原料として用いる化学気相成長により絶縁膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】 半導体装置の絶縁膜を形成するに当たり、まず下地酸化膜を形成し、次いでこの下地酸化膜の表面を有機化合物で処理した後、一分子内にSi並びにB, P, Ge及びAsから選ばれた少なくとも一種を含む化合物と、有機けい素化合物とを原料として用いる化学気相成長により絶縁膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 3】 化学気相成長による絶縁膜の形成後、400℃以上の温度でリフローする請求項1又は2記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】 リフローした後、さらに平坦化処理を施す請求項3記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、半導体装置の製造方法、特に電界効果型トランジスタのゲートポリシリコン付近およびシリコン基板付近の熱酸化膜の上に形成される第1の層間絶縁膜の形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、VLSIデバイスの高集積化、高密度化が急速に進み、半導体加工技術はサブミクロン加工が必須のものとなってきている。サブミクロン加工が進むに伴ってMOSFETのゲート幅も小さくなり、このことによりゲートポリシリコンおよびシリコン基板付近の段差のアスペクト比も大きくなり、これらの上に形成される第1の層間絶縁膜の段差間への埋め込みが困難になってきている。

【0003】 このように高アスペクト比を持つ熱酸化膜上に良質の絶縁膜を形成するに当たっては、有機シランの一つであるTEOS (tetraethoxysilane)とオゾンとを原料ガスとして用いる常圧CVD法によってボロン(B)およびリン(P)をドープしたTEOS-O_x BPSG (borophosphosilicate glass)膜を形成することが知られている。

【0004】 このようなオゾン-有機シランの混合ガスを用いる常圧CVD法は、例えば特開昭61-77695号公報や「電気化学」56, No.7(1988), 527~532頁などに記載されている。また、有機シランとしてはTEOS(tetraethoxysilane), TMOS(tetramethoxysilane), OMCTS(octamethylcyclotetrasiloxane), HMDS(hexamethyldisiloxane)などが知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、上記TEOS-O_x BPSG膜を平坦化方法としては、リフローが用いられて

きたが、リフロー後の平坦性が十分でなく、かつリフロー時に高温を要していた。ゲート酸化膜の膜厚がデザインルールの縮小に伴って薄くなるにつれて、ゲート酸化膜を通過してBやPがシリコン基板中に拡散する、BやPのゲート酸化膜突き抜けが問題となってくる。このようなゲート酸化膜を突き抜けでBやPがシリコン基板中に拡散すると、チャネルの形状や寸法が設計値とは異なるものとなり、電気特性を悪化させる欠点がある。したがって、第1の層間絶縁膜としては、BやPを不純物として含有せず、しかも高アスペクト比を有する段差間への埋め込み特性に優れた絶縁膜を形成する技術が要求されている。勿論、層間絶縁膜として使用するのであるから、ボイドの発生が少ないと、脱ガスが少ないとなどの優れた膜質を有する必要がある。

【0006】 このようにBPSG膜の代わりにBやPをドープしないNSG (non-doped silicateglass)膜を採用する場合、このNSG膜は下地依存性が強いため、良好な膜質を有するものを形成することは困難である。このような問題を解決するために、NSG膜を形成する前に、下地表面をプラズマ処理することが提案されている(久保等、第40回応用物理学会予稿集 P. 579, 16P-ZQ-6, 1992年9月)。しかし、この解決法では、プラズマ処理によって下地基板がダメージを受ける欠点がある。特に、ゲート電極付近をプラズマに曝すと、トランジスタに与える電気的ダメージは重大であり、トランジスタ特性に悪影響を及ぼす欠点がある。

【0007】 この発明の目的は上述した従来の絶縁膜形成方法の欠点を解消し、特にサブミクロンデバイスの熱酸化膜の上に形成される絶縁膜として用いるのに有効であり、高アスペクト比を有する段差間への埋め込み性に優れており、膜中の水分が少なく、ボイド発生も少ないとともに下地へのダメージがない絶縁膜を形成することができ、さらに平坦性についても優れている絶縁膜を得ることのできる半導体装置の製造方法を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 この発明による半導体装置の製造方法は、半導体装置の絶縁膜を形成するに当たり、まず下地酸化膜を形成し、次いでこの下地酸化膜の表面を有機化合物で処理した後、一分子内にSi並びにB, P, Ge及びAsから選ばれた少なくとも一種を含む化合物を原料として用いてオゾンと反応させる化学気相成長により絶縁膜を形成することを特徴とするものである。

【0009】 またこの発明による半導体装置の製造方法は、半導体装置の絶縁膜を形成するに当たり、まず下地酸化膜を形成し、次いでこの下地酸化膜の表面を有機化合物で処理した後、一分子内にSi並びにB, P, Ge及びAsから選ばれた少なくとも一種を含む化合物と、有機けい素化合物とを原料として用いる化学気相成長により絶

緑膜を形成することを特徴とするものである。

【0010】また化学気相成長による絶縁膜の形成後、400℃以上の温度でリフローすることや、さらにリフローした後、さらに平坦化処理を施すことがより好ましい。

【0011】前記の有機化合物としては、脂肪族飽和一価アルコール、脂肪族不飽和一価アルコール、芳香族アルコール、脂肪族飽和多価アルコール、アルデヒド、エーテル、ケトン、カルボン酸、ニトロアルカン、アミン、アシルニトリル、酸アミド、複素環式化合物が挙げられ、具体的に以下のような物質を用いることができる。

【0012】脂肪族飽和一価アルコール類：メタノール、エタノール、1-ブロパノール、2-ブロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-ブロパノール、2-ブタノール、2-メチル-2-ブロパノール、1-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、1-ヘキサノール、シクロヘキサノール

【0013】脂肪族不飽和一価アルコール類：アリルアルコール、プロパギルアルコール、2-メチル-3-ブチン-2-オール

【0014】芳香族アルコール類：ベンジルアルコール、フルシリアルアルコール

【0015】脂肪族飽和多価アルコール類及びその誘導体：エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル

【0016】アルデヒド：ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリオキザール

【0017】エーテル：ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフルフラルアルコール

【0018】ケトン・ケタルコール：アセトン、2-ブタノン、ジアセトンアルコール、アブチロラクトン、炭酸プロピレン

【0019】カルボン酸：辛酸、酢酸、プロピオン酸、グリコール酸、乳酸、乳酸エチル

【0020】ニトロアルカン：ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロプロパン、ニトロベンゼン

【0021】アミン：エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、アリルアミン、アニリン、トルイジン、エチレンジアミン、ジエチルアミン、エチレンイミン、ジプロピル

アミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミン、トリニアプロピルアミン、トリニアブチルアミン

【0022】アシルニトリル類：アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ベンゾニトリル

【0023】酸アミド：ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、

10 【0024】複素環式化合物：ピリジン、キノリン、ピロール、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピロリジノン

【0025】有機化合物処理法としては、半導体ウェファをスピナーサーながら塗布するスピンドル処理（塗布処理）、有機化合物の蒸気を半導体ウェファに吹き付ける蒸気処理、半導体ウェファを有機化合物の溶液中に浸漬する浸漬処理、有機化合物の溶液をスプレーするスプレー処理、有機化合物のシャワーに半導体基板を通過させるカーテンフローコート処理など、種々の処理法が可能であり、スピンドル法が有機化合物の消費量が少なく、均一な塗布ができ、乾燥も同時できることから最も好適である。

【0026】

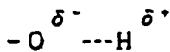
【作用】このようなこの発明による半導体装置の製造方法によれば、まず下地酸化膜を形成し、この下地酸化膜の表面を有機化合物処理すると言つた簡単な処理を行つた後に、一分子内にSi並びにB、P、Ge及びAsから選ばれた少なくとも一種を含む化合物を原料として用いてオゾンと反応させる化学気相成長によりドープシリケートガラスからなる絶縁膜を形成することによって、絶縁膜の下地依存性を解消でき、段差間への埋め込み性に特に優れているとともに膜中の水分が少なく、ボイドやクラックも少ない良好な膜質を有する絶縁膜を形成することができる。また、絶縁膜の形成中に素子へのダメージがないので、半導体装置の信頼性を向上することができる。さらに、一分子内にSi並びにB、P、Ge及びAsから選ばれた少なくとも一種を含む化合物を原料として用いるから、組成比が安定し、より低温度でリフローすることができる。

30 【0027】このように下地表面を有機化合物処理することによって段差間への埋め込み性が良好で膜質の良好な絶縁膜が形成される理由は明確には解明できていないが、次のように考えることができる。熱酸化膜をエタノール処理することにより絶縁膜の埋め込み性および膜質が向上する原因をTEOSについて以下考察する。

【0028】[1. 下地絶縁膜表面のエタノール処理による変成] 絶縁膜として使われるSiHあるいはTEOSベースのプラズマCVD酸化膜や熱CVD酸化膜、Siの熱酸化膜はいずれも非晶質のSiO₂あるいはSiO_xに近い組成のものである。非晶質SiO₂の最表面は、プロセス中あるいは大

気密閉気中の水によって容易に水和され、 Si-OH のシラノール型の構造となっていることが多い。表面に存在する Si-OH は、電気陰性度の高い Si 側に電子が引きつけられているため、全体として

【化1】



の形に強く分極しており、大きな双極子モーメントを持っている。 Si-OH には、この分極のために極性の高い分子である水やアルコールなどを強く吸着する性質がある。

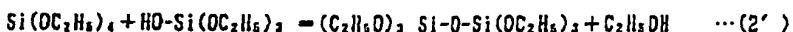
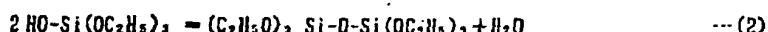
【0029】このように表面が Si-OH 型構造になる絶縁膜に、前述した有機化合物処理を施して作用させると、以下①、②の挙動が生じると推定される。

①多くの有機化合物は Si-OH の分極の作用で表面に吸着される。その吸着される強さは有機化合物の側の極性で異なり、シクロヘキサンやベンゼン等の無極性物質は表面に吸着され難く、低級アルコールやアセトニトリル、低級カルボン酸など高い極性の物質は強く吸着され、さらに中程度の極性を有するジオキサンやケトン類はその中間の強さで吸着されると予想される。

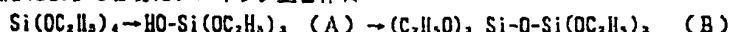
【0030】②一方、 Si-OH は、プロトンを放出するルイス酸 (Lewis acid) としても働き、他の活性な水酸基を持つ有機化合物と相互作用する。典型的な例がアルコ*



【0033】すなわち Si に結合しているエトキシ基が酸素原子による酸化を受けて分解し、シラノールを残す反応である。(1) 式では最終的な酸化生成物を CO_2 と H_2O としたが、実際にはその中間段階として、エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、メタノール (CH_3OH)、アセトアルデヒド (CH_3CHO)、フォルムアルデヒド (HCHO)、酢酸 (CH_3COOH)、辛酸 (HCOCOOH)などを経由するものと考えられ※



気相中のシラノールの寿命は一般に短いと考えられるので、シラノール中間体 (A) は、比較的短命で、(2)、(2')などの結合反応によって容易にシロキサン重合体★



【0035】前述のシラノール中間体 (A) は、分子内に活性な Si-OH 基をもっているため高活性であり、重合しやすいという性質がある他、分子内の分極も大きく、基板表面に対して吸着されやすい。一方シロキサン中間体 (B) は、低活性であり、また高沸点・低蒸気圧なので成膜温度程度では液状になっている可能性が高い。分極も小さいので吸着はされにくくと考えられる。

【0036】したがって、 O_2 -TEOS の熱CVD 反応において、シラノール中間体 (A) が成膜に主に寄与する場合は、(A) の基板表面への吸着が速やかに起こり、次いで吸着された分子の余ったエトキシ基のオゾン酸化によ

ールとの間で起きるアルコキシル基の交換反応であり、例えばエタノール : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ との間で
 $\text{Si-OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{Si-OC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
 のようなエステル化反応が起こる。ここで形成される $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ の結合は極めて強固であり、Si の自然酸化膜の上に形成された $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ は400 ℃の酸化性雰囲気でも數十分以上の寿命を有する。

【0031】以上のように、有機化合物による気相あるいは液相での処理によって、当該有機化合物分子の化学的吸着が起こり、さらにエタノールのようなアルコール類による処理ではエステル化反応も起こるものと考えられる。いずれにしても、このように吸着ないしはエステル化されたシラノールは、以後吸着能力を失い、不活性な表面状態に変わることになる。

【0032】[2. O_2 -TEOS 系の気相化学反応と気相中成膜化学種] ところで O_2 -TEOS の熱CVD 反応では、成膜に寄与する二種類の中間化学物質（成膜化学種）が気相中に存在するとされている。一つはシラノール基を有するもの： $\text{HO-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (A) で、次のようなTEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) と原子状酸素 (O) の化学反応で生成すると考えられる。なお、TEOSと O は直接は反応せず、反応の開始は O の熱分解で発生する原子状酸素 (O) から起こるとされている。

【化2】



※る。

【0034】もう一つの中間体は、シロキサン重合体： $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \text{Si-O-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (B) である。これば上記 (1) 式で生成するシラノール中間体 (A) の縮合によつて(2)あるいは(2')のような反応によって形成されるものと考えられる。

【化3】



★ (B) に変化するものと考えられる。

【化4】

【0035】前述のシラノール中間体 (A) は、分子内に活性な Si-OH 基をもっているため高活性であり、重合しやすいという性質がある他、分子内の分極も大きく、基板表面に対して吸着されやすい。一方シロキサン中間体 (B) は、低活性であり、また高沸点・低蒸気圧なので成膜温度程度では液状になっている可能性が高い。分極も小さいので吸着はされにくくと考えられる。

【0036】したがって、 O_2 -TEOS の熱CVD 反応において、シラノール中間体 (A) が成膜に主に寄与する場合は、(A) の基板表面への吸着が速やかに起こり、次いで吸着された分子の余ったエトキシ基のオゾン酸化によ

りポリシラノール ($\text{Si}(\text{OH})_n$, $n > 1$) 化し、そして生成したシラノールが新たな吸着サイトとなり、ここへ気相中成膜種 (A) が再び吸着する、というように進行すると考えられる（吸着一分解機構）。この (A) の反応は、活性であるために中間体のライフタイムが短く、付着係数が大きくなり、(A) の供給されやすい部位への吸着が高速に起こり、ステップカバレッジは悪化することになる。またシラノールがそのまま膜内残存する確率も上がるので、得られた酸化膜の膜質やその均一性は相対的に悪く、表面などに吸着される水分量も多い傾向になってしまう。

【0037】これと対照的にシロキサン重合体中間体(B)が成膜に主に寄与する場合、吸着が起こりにくいため、基板表面への重合体の界面張力による拡散(流動)が成膜を支配するものと考えられる。表面に拡がった重合体は再度オゾン酸化によるシラノール化と重合を受けるが、表面に現れるフリーのシラノール密度は小さいと考えられるので、気相中成膜種(B)は再び流動で堆積されると考えられる(重合-流動機構)。この中間体(B)のライフタイムは長いので、ステップカバレッジが上がり、フローライクな形状となる。膜表面及び内部の残存シラノールは減少するため、膜質は相対的に良くなる。

【0038】(A), (B)いずれの中間体が支配するにおいても、熱あるいは過剰のオゾンによって堆積された化学種は最終的に分解・酸化されてSi-O-Siのネットワークを形成し、化学量論比に近い非晶質SiO₂に近づく。なお、(A), (B)のどちらか一方だけが成膜に関与するということではなく、常に2種の化学種が関与していると考えられ、オゾン濃度や成膜温度などの成膜パラメータや下地の表面状態によって(A), (B)の成膜に関与するバランスが変化するものと考えられる。

【0039】〔3. 下地の表面状態と気相化学反応の関係〕上記メカニズムの説明から明らかのように、気相中の成膜化学種のバランスによって成膜後の形状は大きな変化を受ける。ここにおいて、下地表面に有機化合物処理を施すことのない従来法では、基板にSi-OH吸着サイトが高い密度で分布しており、そのため、O₃-TEOSの成膜の際は、気相中化学種のうち、シラノール中間体(A)がその大きな分極によって、重合反応を待たずして直ちに表面に吸着されるものと考えられる。吸着されたシラノールは、直ちにオゾンあるいは熱による酸化を受けて新たな吸着サイトとなり得るシラノールが生成したり、他のシラノール中間体(A)による付加を受けることで、以後ずっと(A)が支配的な吸着-分解機構による膜堆積が継続して進行する。また、シロキサン重合体(B)による堆積も、割合は少ないが(A)と平行して進行すると考えられ、二つの成膜種の混在による膜質の局部的な変動が起こり、これがSEMでエッティングしたときのむらの原因になっている可能性があると考えられる。

【0040】これに対して、この発明に従い、下地絶縁膜を有機化合物で処理し、下地表面の吸着活性なシラノールを全て消した場合は、O₃-TEOSの成膜の際にシラノール中間体(A)が基板に吸着されることなくなる。したがって気相中での滞留時間が伸び、シロキサン重合体(B)に変化する確率が上がるため、気相中成膜化学種の中で(B)の割合が高くなる。(B)のシロキサン重合体は、基板表面を界面張力によって覆うように拡がる。しかもこの重合体は活性なシラノールをもっていないので、膜表面が(B)で一度覆われると、シラノール

中間体(A)は以降も吸着されず、以降の堆積では全てシロキサン重合体(B)の流動が主体となって進行することになって、埋め込み性、平坦性、膜質の良好な酸化膜が形成されると考えられる。

【0041】以上述べたとおり、成膜前の基板の状態は、後の成膜機構に最後まで決定的な影響を与えることになる。この発明に従う有機化合物による成膜前処理は、上記メカニズムから推測されることによれば、下地表面の活性吸着サイトにすべて有機化合物が吸着されれば完全な効果が得られ、約400℃の成膜温度において脱離されない有機化合物であればいずれの有機化合物でも構わないのであり、特に、極性の高いアセトニトリルやエステル化作用のある低級アルコールは、この成膜温度においても脱離されず安定に残存しており、最も適切なものであろうと考えられる。

【0042】なお、界面張力によってシロキサン重合体が流動する、成膜の最も初期の過程において、この重合体と基板表面との間の界面張力の絶対値は、最終のフロー形状に影響を与える可能性が高い。すなわち重合体と有機化合物処理済み基板表面との濡れ性が重要であり、有機化合物種としては、処理により重合体に良く濡れる化学種を吸着あるいはエステル化させることができ、良いフロー形状を得るためにには望ましい。重合体と同一の官能基を持つエタノールや2-エトキシエタノールによる処理が実際にも好ましい結果を与えていているのも、そのためだと推察される。

【0043】以上の説明では、O₃-TEOS CVD 絶縁膜の場合について述べたが、一分子内にSi並びにB, P, Ge及びAsの少なくとも一種を含む化合物を原料として用いるこの発明においても、同様の機構であると考えられる。これは理論および実験の結果に基づいたものではあるが、あくまでも推論であり、この発明はこのような推論によって技術的範囲が限定されるものではないことは勿論である。

【0044】この発明で用いる一分子内にSi並びにB, P, Ge及びAsから選ばれた少なくとも一種を含む化合物としては、次のものが挙げられる。

Si-Bを含む化合物 : B(OSi(CH₃)₃)₂, (CH₃)₂SiOB(C₂H₅)₂等

40 Si-Pを含む化合物 : PO((OSi(CH₃)₃)₂, P((OSi(CH₃)₃)₂, (CH₃O)POSi(OCH₃)₂, Si(OPo(OCH₃)₂)₂等

Si-Geを含む化合物 : Si(OCH₃)₄, OGe(OCH₃)₄, Ge(OSi(CH₃)₃)₂, Si(OGe(OCH₃)₃)₂等

Si-Asを含む化合物 : AsO((OSi(CH₃)₃)₂, As((OSi(CH₃)₃)₂, (CH₃O)AsOSi(OCH₃)₂, Si(OAsO(OCH₃)₂)₂等

Si-B-Pを含む化合物 : PO((OSi(CH₃)₃)₂OSiOB(OCH₃)₂, POB(OSi(CH₃)₃)₂等

Si-B-Geを含む化合物 : ((CH₃)₂SiO)₂BOB(OGe(CH₃)₃)₂等

50 B-P-Geを含む化合物 : PO(OGe(CH₃)₃)₂OGeOB(OC

B_3)₂、 $\text{POB}(\text{OGe}(\text{CH}_3)_3)_2$ 等

$\text{Si}-\text{B}-\text{P}-\text{Ge}$ を含む化合物： $\text{PO}(\text{OGe}(\text{CH}_3)_3)_2$ 、 $\text{OSiOB}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{POB}(\text{OGe}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$ 等

またこれらの化合物の2種以上を混合して用いることもできる。

【0045】また上記一分子内にSi並びにB、P、Ge及びAsから選ばれた少なくとも一種を含む化合物と併用することのできる有機けい素化合物としては、次のものが挙げられる。

【0046】テトラアルコキシランとして次のとおり：テトラメトキシラン(TMOS)、テトラエトキシラン(TEOS)、テトラプロポキシラン、テトライソプロポキシラン、テトラ α -ブロキシラン

【0047】アルキルアルコキシランとして次のとおり：メチルトリメトキシラン、メチルエトキシラン、メチルトリ α プロポキシラン、メチルトリイソプロポキシラン、エチルトリメトキシラン、エチルトリエトキシラン、エチルトリ α プロポキシラン、エチルトリイソプロポキシラン、ビニルトリメトキシラン、ビニルトリエトキシラン、フェニルトリメトキシラン

ジメチルジメトキシラン、ジメチルジエトキシラン、ジエチルジメトキシラン、ジエチルジエトキシラン、ジエチルジ α プロポキシラン、ジメチルビニルジメトキシラン、メチルビニルジエトキシラン

メチルジメトキシラン、メチルジエトキシラン

ジメチルビニルメトキシラン、ジメチルビニルエトキシラン

【0048】ポリシロキサンとして：テトラキス(ジメチルシロキシ)シラン

【0049】シクロシロキサンとして次のとおり：オクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)、ペンタメチルシクロテトラシロキサン、テトラメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、トリメチルシクロトリシロキサン

【0050】ジシロキサンとして次のとおり：ヘキサメチルシロキサン(HMDS)、テトラメチルジメトキシシロキサン、ジメチルテトラメトキシジシロキサン、ヘキサメトキシジシロキサン

【0051】アルキルシランとして次のとおり：モノメチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、トリエチルシラン、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン

アリルトリメチルシラン

ヘキサメチルジシラン

【0052】シリルアミンとして次のとおり：ジメチルトリメチルシリルアミン、ジエチルトリメチルシリルアミン

【0053】シラン窒素誘導体として次のとおり：アミ

ノプロピルトリエトキシシラン

トリメチルシリルアジド、トリメチルシリルシアナイト
【0054】シラザンとして次のとおり：ヘキサメチルジシラザン、テトラメチルジシラザン

オクタメチルシクロテトラシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン

【0055】ハログン化シラン及び誘導体として次のとおり：トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、トリプロピルクロロシラン、メチルジクロロシラン

10 ジメチルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、クロロメチルトリメチルシラン、クロロプロピルメチルジクロロシラン、クロロプロピルトリメトキシラン

ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、トリフロロプロピルトリクロロシラン、トリフロロプロピルトリメトキシラン、トリメチルシリルアイオダイド。

20 【0056】さらに、有機けい素化合物としては、トリス(トリメチルシロキシ)ボラン(SOB)、トリス(トリメチルシロキシ)ホスホリル(SOP)、ジアセトキシジ α -ブロキシラン(DADBS)なども用いることができる。

【0057】この発明における下地酸化膜としては、熱酸化膜や、シランを原料とするLTO、HTO又はTEOSを原料とするNSGが挙げられる。

【0058】有機化合物処理後に施す、化学気相成長による絶縁膜の形成は、常圧熱CVD又は減圧熱CVD(1~30 760 Torr)あるいは光CVD、プラズマCVDなどが適用できる。特に常圧又は常圧に近い(~400 Torr)減圧CVD法が好適である。一般は枚葉式装置が有利である。原料の化合物は、一定温度に加温されたバブラーに供給し、空素、酸素、ヘリウムなどをキャリアガスとしてパブリングし、成膜チャンバに輸送する。パブリング後の配管は凝結防止のため、加温されることが望ましい。また、反応ガスには、酸素、あるいはオゾンを濃度:0.1 wt%以上好ましくは4 wt%以上含む酸素ガスを用いる。さらに空素などの不活性ガスで適宜希釈することも可能である。これら化合物と反応ガスとキャリアガスとの流量比は特に限定されない。絶縁膜の成膜温度は200~500°C、好適には300~450°Cである。

【0059】またかかる絶縁膜の形成後に、絶縁膜の軟化点以上の温度、好ましくは400°C以上でリフローすることにより、表面を平滑にし、段差をさらに緩和し、膜質の弱い部分(キーホール)を完全に除去することができる。この具体的なリフロー温度は、一般には、成膜温度以上であり、好適には、700~900°Cである。

【0060】この発明では、完全なる平坦化を目指して、リフロー処理後に平坦化処理することもできる。こ

11

の平坦化処理としては、レジスト又はSOG膜を形成した後、ドープトシリケートガラスとともにエッチパックする例がある。

【0061】

【実施例】以下、図面を参照してこの発明の実施例について説明する。図1に示す図1はこの発明による方法によって製造した半導体装置の一部分を示すものである。8インチのシリコンウェーファを用意し、この基板上に、 $1\text{ }\mu\text{m}$ のポリシリコンを成膜し、その後、エッチングすることにより、パターン幅 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、高さ $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 、スペース幅 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ のポリシリコン12の段差を形成した。そのアスペクト比は約2となった。この基板を純水で洗浄後、ドライ酸化で厚み50nmの熱酸化膜13を形成した。次いで、有機化合物処理として基板をスピンドルコータに取り付け、3000 rpmで回転させつつメタノール又はエタノールを3ml、1秒以内で滴下し、そのまま回転を3分間*

*保って乾燥させた。その後、この基板を成膜チャンバ内に搬送し、常圧熱CVD法により表1に示す各種の原料ガスを用いて絶縁膜14を約600 nm成膜した。この成膜に際しては、原料ガスを65°Cに保温したバブラーに仕込んで約2 slmの空素ガスでバーリングさせて搬送し、反応ガスには、オゾンを5%混合した酸素ガスを用い、成膜の温度は400°C、成膜時間は10分とした。成膜後は、表1に示した条件でリフローした。このようにして得られた絶縁膜14について膜組成、平坦性について調べた結果を表1に併記する。表中、埋め込み性は断面電子顕微鏡写真によって評価したものであり、平坦性は、図2に示すテーパー角θを断面電子顕微鏡写真の観察から計測して求めたものである。

【0062】

【表1】

	原 料	原 料	埋込性	テーパ角	リフロー 温度	リフロー 時間
実施例	エタノール	$\text{BC}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3$	良好	20°	700°C	30 min
	エタノール	$\text{BC}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3 + \text{PO}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3$ (1 : 1)	良好	18°	700°C	30 min
	エタノール	$\text{Ge}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_4$	良好	35°	700°C	30 min
	エタノール	$\text{AsO}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3$	良好	28°	800°C	30 min
	メタノール	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + \text{BC}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3$ (1 : 1)	良好	19	700°C	30 min
	メタノール	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4 + \text{PO}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3$ (3 : 1)	良好	18°	600°C	30 min
比較例	なし	$\text{B}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3$	不良	>90°	700°C	30 min
	なし	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4 + \text{PO}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3$ (3 : 1)	不良	>90°	600°C	30 min

【0063】表1から明らかなように、下地酸化膜の表面をエタノール又はメタノールで処理をしない比較例は、埋め込み性が完全でなく、膜質も劣悪なのに対し、実施例は、段差が完全に埋め込まれ、かつ膜質も十分に良好であった。

【0064】

【発明の効果】上述したように、この発明による半導体装置の製造方法においては、一分子内にSi並びにB, P, Ge及びAsから選ばれた少なくとも一種を含む化合物を原料として用いる化学気相成長により絶縁膜を形成するに先立って、下地酸化物表面を有機化合物で処理するといったきわめて簡単な処理によって高アスペクト比を有する段差間への埋め込み性が良く、絶縁膜中にボイド

がない良質の絶縁膜を形成することができる。また、このようにして形成された絶縁膜は水分が少なく、耐吸湿性も優れたものとなるとともに後処理においてクラックが発生する恐れがなく、素子特性を改善することができる。さらに、エタノールによる処理は下地にダメージを与える恐れがないので、半導体装置の電気特性を劣化させるような恐れもない。さらに、平坦性についても優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、この発明による半導体装置の製造方法の実施例によって形成した半導体装置を示す断面図である。

【図2】図2は、平坦性の評価法の説明図である。

13

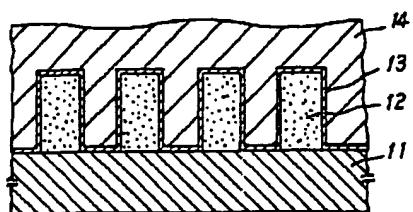
14

【符号の説明】

11 シリコン基板

12 热酸化膜

【図1】



【図2】

